

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-240705

(43)Date of publication of application : 07.09.1999

(51)Int.Cl.

C01B 31/02

// C07D341/00

(21)Application number : 10-064615

(71)Applicant : COSMO SOGO KENKYUSHO KK  
COSMO OIL CO LTD

(22)Date of filing : 27.02.1998

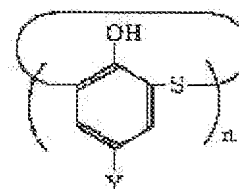
(72)Inventor : TAKI MASUMI  
OISHI KAZUHIKO  
NAKAMURA YOSUKE  
NISHIMURA ATSUSHI  
KUMAGAI HITOSHI  
MIYANARI SETSUKO

(54) SEPARATING AGENT FOR FULLERENE AND PURIFICATION OF FULLERENE BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a separating agent for fullerene, capable of being readily produced and easily available, and capable of efficiently separating the fullerene from a fullerene mixture, and further to provide a method for purifying the fullerene by using the separating agent.

SOLUTION: This separating agent for fullerene is a cyclic phenol sulfide of the formula [Y is H, an alkyl, a halogenated alkyl, a halogen atom, nitro, an alkoxy or an acyl; (n) is 4-8]. A fullerene mixture is brought into contact with the separating agent in a solution to provide an inclusion complex of the cyclic phenol sulfide and the fullerene and the obtained inclusion complex is separated in the method for purifying the fullerene.



## \* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

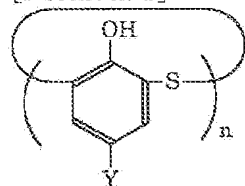
**CLAIMS**


---

[Claim(s)]

[Claim 1]A general formula (1)

[Formula 1]



( 1 )

Y is hydrogen, an alkyl group, an alkyl halide group, a halogen atom, a nitro group, an alkoxy group, or an acyl group among (formula (1)), and n is an integer of 4-8. Separating medium for fullerene consisting of a cyclic phenol sulfide which is) and is expressed.

[Claim 2]A refining method of fullerene contacting a cyclic phenol sulfide of a general formula (1), and a mixture of fullerene in a solution, making an inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and fullerene generate, and separating this.

[Claim 3]A refining method of fullerene, wherein n in a general formula (1) contacts in a solution a cyclic phenol sulfide tetramer which is 4, and a mixture of fullerene containing C<sub>60</sub>, makes an inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and C<sub>60</sub> generate and separates this.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application]This invention relates to the refining method of fullerene using the fullerene separation agent and it which consist of a cyclic phenol sulfide which can separate fullerene as an inclusion complex from the mixture of the fullerene containing fullerene, such as C<sub>60</sub>.

[0002]

[Description of the Prior Art]Fullerene is what is called a spherical soccer ball molecule that comprises only a carbon atom.

What has the carbon numbers beyond C<sub>70</sub> or it including C<sub>60</sub> is contained in this.

Since Kroto, Smalley and others discovered C<sub>60</sub>, about such fullerene. Many various kinds of derivatives which functionalized the fullerene itself, metal complexes which make fullerene the ligand, conjugated compounds with polymers, or compounds which included metal inside the ball have been compounded. The research in respect of application, such as medical use, is also actively made as a superconductivity compound, and the expectation as a new functional molecule is high. The extensive process of C<sub>60</sub> was discovered by Huffman and others in 1990. Generally, although fullerene is contained in the soot etc. which are generated by the arc discharge of graphite, what has the carbon numbers beyond C<sub>70</sub> or it including C<sub>60</sub> is contained as mentioned above.

[0003]Therefore, in order to obtain specific fullerene selectively, it is necessary to carry out separation refinement of the respectively specific thing selectively from the mixture of this fullerene, and many research and development are carried out also about this separation refinement method. Although these separation refinement methods included the method by column chromatography conventionally, the recovery rate was low and there was a problem of not being suitable in processing, on an extensive scale. These days, Atwood, Shinkai and others have accepted and reported precipitate generation with C<sub>60</sub> by using a calyx [8] arene (for example, Nature (London), 1994, 368, 229 and JP,7-237911,A). Fukazawa and others makes a dyad calyx [5] arene connect, and the receptor of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> is compounded (Angew.Chem.Int.Ed.Engl.1997, 36,259). It is said that the recovery rate and purity of C<sub>60</sub> refined by these methods have the room of improvement in refining of the fullerene which has a recovery rate, purity, or a carbon number more than C<sub>70</sub> although improved as compared with what is depended on column chromatography. It was not necessarily able to be said as a simple method about composition etc. of the carixarene used as a receptor.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The issue which this invention tends to solve has a new structure which is not in the former, and its manufacturing method is simple, and it is easy to receive, and there is in providing the refining method of fullerene using the separating medium for fullerene and it which can separate fullerene from the mixture of fullerene efficiently.

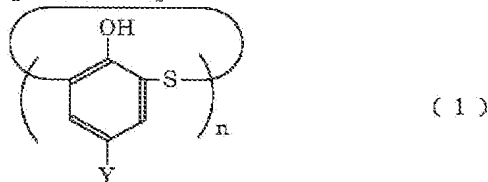
[0005]

[Means for Solving the Problem]This invention persons find out previously a cyclic phenol sulfide group which contains a phenol skeleton in a basic skeleton three or more (JP,9-227553,A), These

cyclic phenol sulfide groups found out that it was useful as a metal supplementary agent, an ion sensor, a charge of an optical isomer separating material, a recovery agent of organic halogenated compounds, or an intermediate of a functional molecule using other ion and molecular recognition. This invention persons are general formulas (1), as a result of repeating examination wholeheartedly paying attention to the molecule inclusion characteristic of this cyclic phenol sulfide.

[0006]

[Formula 2]



[0007]the inside of a formula (1), and Y -- hydrogen, an alkyl group, an alkyl halide group, and a halogen atom. It is a nitro group, an alkoxy group, or an acyl group, and n is an integer of 4-8. It finds out that the cyclic phenol sulfide expressed forms an inclusion complex with fullerene, and came to complete this invention. namely, this invention -- a general formula (1) (the inside of a general formula (1), and Y -- hydrogen and an alkyl group.) It is an alkyl halide group, a halogen atom, a nitro group, an alkoxy group, or an acyl group, and n is an integer of 4-8. The separating medium for fullerene consisting of a cyclic phenol sulfide expressed is provided. this invention -- a general formula (1) (the inside of a general formula (1), and Y -- hydrogen and an alkyl group.) They are an alkyl halide group, a halogen atom, a nitro group, an alkoxy group, or an acyl group, n is an integer of 4-8. Contact the cyclic phenol sulfide expressed and the mixture of fullerene in a solution, the inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and fullerene is made to generate, and the refining method of the fullerene separating this is provided. This invention contacts in a solution the mixture of fullerene in which n in a general formula (1) contains the cyclic phenol sulfide tetramer and C<sub>60</sub> which are 4, The inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and C<sub>60</sub> is made to generate, and the refining method of the fullerene separating this is provided. Hereafter, this invention is explained in detail.

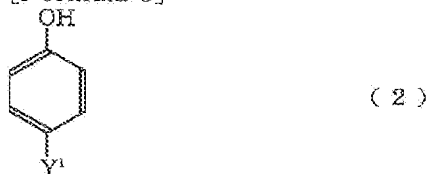
[0008]

[Embodiment of the Invention]The cyclic phenol sulfide used in this invention is expressed with a general formula (1). Y in a general formula (1) is hydrogen, an alkyl group, an alkyl halide group, a halogen atom, a nitro group, an alkoxy group, or an acyl group. Especially if the carbon number of an alkyl group is one or more, it does not have restriction, but 12 or less carbon number is six or less still more preferably preferably. What the halogen atom replaced by the same thing as the above-mentioned alkyl group is mentioned, and the desirable thing of an alkyl halide group is also the same. Any of a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms may be sufficient as a halogen atom.

[0009]Especially if the carbon number of an alkoxy group is one or more, it does not have restriction, but they are 1-6 preferably. Especially if the carbon number of an acyl group is one or more, it does not have restriction, but they are 1-7 preferably. Although two or more Y exists in a general formula (1), those Y may be the same and may differ, respectively. n in a general formula (1) is an integer of 4-8. Next, the manufacturing method of the cyclic phenol sulfide expressed with a general formula (1) is explained. The example of manufacture of the cyclic phenol sulfide of a general formula (1) is written in the JP,9-227553,A specification. As a suitable example of manufacture, it is a general formula (2) first.

[0010]

[Formula 3]



[0011](Y<sup>1</sup> is an alkyl group among a general formula (2).) --- it is the method of making the simple substance sulfur of an adequate amount reacting to the alkylphenols which have an alkyl group in the 4th place expressed under existence of at least one sort of metal reagents chosen from the alkaline metal reagent and alkaline earth metal reagent of an adequate amount. the raw material brewing of alkylphenols and simple substance sulfur --- simple substance sulfur is the 0.1 or more gram equivalents to 1 gram equivalent alkylphenols, and a ratio is the 0.35 or more gram equivalents preferably. the raw material brewing of simple substance sulfur -- although the maximum in particular of a ratio is not limited, the 20 or less gram equivalents are preferred to 1 gram equivalent alkylphenols, and especially the 10 or less gram equivalents are preferred.

[0012]As an alkaline metal reagent, an alkaline metal simple substance, a hydrogenation alkaline metal, a hydroxylation alkaline metal, alkali carbonate metal, an alkaline metal alkoxide, alkali metal halide, etc. are mentioned, for example. As an alkaline earth metal reagent, an alkaline-earth-metals simple substance, hydrogenation alkaline-earth metals, hydroxylation alkaline-earth metals, oxidation alkaline-earth metals, an alkali carbonate earth metal, an alkaline-earth-metals alkoxide, an alkali halide earth metal, etc. are mentioned, for example. The amount of an alkaline metal reagent or the alkaline earth metal reagent used is the 0.005 or more gram equivalents to 1 gram equivalent alkylphenols, and is the 0.01 or more gram equivalents preferably. Although the maximum of the amount of an alkaline metal reagent or the alkaline earth metal reagent used does not have restriction in particular, it is the 10 or less gram equivalents preferably, and they are the 5 or less gram equivalents especially preferably.

[0013]A mixture of fullerene which is a raw material used for a refining method of fullerene of this invention, May be a mixture of two or more sorts of fullerene chosen from fullerene, such as fullerene which has C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, and a carbon number beyond it, and, It may be a mixture with other ingredients other than one or more sorts of fullerene chosen from fullerene, such as fullerene which has C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub>, and a carbon number beyond it, and fullerene. In a refining method of fullerene of this invention, contact a cyclic phenol sulfide of a general formula (1), and a mixture of fullerene in a solution, an inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and fullerene is made to generate, and this is separated. Thereby, fullerene can be refined. Contact in a solution of a cyclic phenol sulfide and a mixture of fullerene, Former one is preferred, although it may carry out by adding a cyclic phenol sulfide or its solution to a solution in which a mixture of fullerene was dissolved and may carry out by adding a mixture of fullerene, or its solution to a solution in which a cyclic phenol sulfide was dissolved.

[0014]As a solvent in which a mixture and a cyclic phenol sulfide of fullerene are dissolved, benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, etc. are mentioned, for example. Except that a maximum is restricted by solubility [ as opposed to these solvents in the amount of cyclic phenol sulfide used ], there is no restriction in particular. Although solubility changes with kinds of cyclic phenol sulfide, respectively, in the case of a cyclic phenol sulfide whose Y is an alkyl group, generally in a general formula (1), solubility to toluene or xylene is large. In the case of benzene, precipitate of an inclusion complex arises near a room temperature. Therefore, what is necessary is just to choose suitably in consideration of conditions, such as composition ratio of a mixture of fullerene. Although the amount in particular of cyclic phenol sulfide used to a mixture of fullerene does not have restriction, in order to refine efficiently, carrying out more than equimolar of fullerene is preferred. As compared with fullerene, it uses [ inefficient ] so much conversely.

[0015]What is necessary is to stir a solution or just to settle a solution, when contacting a cyclic phenol sulfide and a mixture of fullerene in a solution. Restriction in particular does not have time to mix and it changes with fullerene in a solution, and concentration of a cyclic phenol sulfide and temperature of a solution. Usually, when fullerene in a solution and concentration of a cyclic phenol sulfide are low, a long time is needed for formation of an inclusion complex. What is necessary is for there to be no restriction in particular and just to carry out about room temperature -75 \*\*, if a mixed temperature is below the boiling point of a solvent.

[0016]With kinds of cyclic phenol sulfide, organization potency of an inclusion complex with fullerene changes. For example, in the case of a cyclic phenol sulfide whose n is 4, in a general formula (1), the capability to form C<sub>60</sub> and an inclusion complex is high. Therefore, C<sub>60</sub> is

selectively separable by contacting in a solution a cyclic phenol sulfide whose  $n$  is 4, and a mixture of fullerene containing  $C_{60}$  in a general formula (1), making an inclusion complex of this cyclic phenol sulfide and  $C_{60}$  generate, and separating this. A generated inclusion complex is separable by various separating mechanisms. Usually, an inclusion complex is generated as a sediment in the above-mentioned solution. Precipitate may be made to generate by cooling the above-mentioned solution to stirring or the freezing point as occasion demands. In this case, the usual separating mechanisms, such as filtration and centrifugal separation, can perform separation of this sediment. Recovery of fullerene from this sediment can be performed by distributing precipitate to a solvent of an organic halogen system. Thereby, an inclusion complex can decompose and only fullerene can be settled from an inclusion complex. As a solvent of an organic halogen system, chloroform, a carbon tetrachloride, a methylene chloride, tetrachloroethane, etc. are mentioned, and it is chloroform preferably, for example.

[0017]

[Example]An example explains this invention still in detail. However, this invention is not limited at all by these examples.

[0018]the example of manufacture 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathia [19.3.1.1<sup>3</sup>, 7<sub>1</sub><sup>9</sup>, 13<sub>1</sub><sup>15</sup>, 19] octacosa- 1 (25),3,5 and 7 (28).) To the synthetic 4-tert-butylphenol 45.2g of 9,11,13 (27) 15,17,19 (26) 21,23-dodecaene (I). The simple substance sulfur 14.4g and 3.0 g of sodium hydroxide were added, among the nitrogen air current, agitating, it heated at 230 \*\* gradually over 4 hours, and churning was continued for further 2 hours. In the meantime, the water and hydrogen sulfide which are generated at a reaction were removed. The water distilled during the reaction was about 0.8g, and the hydrogen sulfide generated by a reaction was about 6g. This reaction mixture was cooled to the room temperature, and after adding 500 ml of ether and making it dissolve, 1 N of sulfuric acid solution hydrolyzed. The reaction mixture produced from the separated ether layer by distilling off ether, Furthermore, silica gel chromatography (hexane/chloroform) divides, The place which obtained the rough product and made this \*\*\*\*\* from chloroform/acetone, The water-white 5,11,17,23-tetra-tert-butyl-25,26,27,28-tetrahydroxy-2,8,14,20-tetrathia [19.3.1.1<sup>3</sup>, 7<sub>1</sub><sup>9</sup>, 13<sub>1</sub><sup>15</sup>, 19] octacosa- 1 (25) which is a crystal, 3, 5, 7 (28), 9, 11 and 13 (27), 15, 17 and 19 (26), 21, and 4.32 g of 23-dodecaene were obtained. This is  $n=4$  in a general formula (2).

It is a cyclic phenol sulfide which is  $Y=t$ -butyl.

[0019]Insoluble matter was filtered, after dissolving 2 g of soot (fullerene content about 10 mass %) of example 1 marketing in 400 ml of distillation toluene and irradiating with an ultrasonic wave at a room temperature. After distilling a solvent out of the obtained filtrate, when reduced pressure drying was carried out, the mixture of 0.919 g of fullerene was obtained. When HPLC analyzed the mixture of the obtained fullerene, they were the following mole ratios.  $C_{60}100$ ;  $C_{70}22.6$ ;

$C_{76}+C_{78}0.9$ ;  $C_{82}+C_{84}0.95$ ;  $C_{86}0.24$ ;  $C_{88}+C_{90}+C_{92}1.4$ ;  $C_{94}0.078$  --- 17.7 mg of mixtures of this fullerene were dissolved in 10 ml of benzene. Cyclic phenol sulfide (I)70mg obtained by the example of manufacture was added to this solution at the room temperature, and was heated for 10 minutes at 75 \*\*. It cooled at 10 \*\*, stirring this solution, and settled for 10 minutes at this temperature. The sediment collected by centrifugal separation was 28 mg. The quantitative analysis was carried out about supernatant liquid and a sediment, respectively. After washing and drying with a little benzene, the sediment dissolved in *o*-dichlorobenzene the fullerene which washed under chloroform and remained except for cyclic phenol sulfide (I), and analyzed by HPLC. As a result, the concentration of  $C_{60}$  in supernatant liquid has turned into 23% of the concentration in the mixture of the fullerene of a raw material.

It turned out that 77% of  $C_{60}$  were collected.

The purity of  $C_{60}$  in a sediment was 82%.

[0020]

[Effect of the Invention]According to this invention, fullerene can be separated or refined efficiently.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-240705

(43) 公開日 平成11年(1999) 9 月 7 日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 1 B 31/02

1 0 1

C 0 1 B 31/02

1 0 1 F

// C 0 7 D 341/00

C 0 7 D 341/00

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-64615

(22) 出願日 平成10年(1998) 2 月 27 日

(71) 出願人 000130189

株式会社コスモ総合研究所  
東京都港区芝浦四丁目 9 番 25 号

(71) 出願人 000105567

コスモ石油株式会社  
東京都港区芝浦 1 丁目 1 番 1 号

(72) 発明者 瀧 真清

群馬県桐生市東久方町 3 - 4 - 25 ドーム  
前原 16 号

(72) 発明者 大石 和彦

群馬県桐生市梅田町 1 - 283 高木ハイツ  
103 号室

(74) 代理人 弁理士 折口 信五

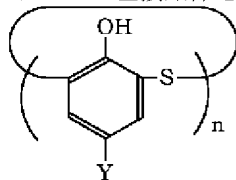
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フラーレン用分離剤及びそれを用いるフラーレンの精製方法

(57) 【要約】

【課題】 製造方法が簡便で、かつ、入手が容易であり、フラーレンの混合物からフラーレンを効率的に分離することができるフラーレン用分離剤及びそれを用いるフラーレンの精製方法を提供する。

【解決手段】 一般式 (1) で表される環状フェノール硫化物をフラーレン用分離剤とし、これとフラーレンの混合物とを溶液中で接触させ、環状フェノール硫化物とフラーレンとの包接錯体を生成させ、これを分離する。



( 1 )

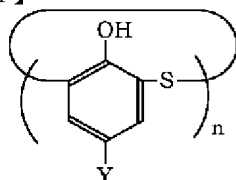
(式 (1) 中、Y は水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシル基またはアシル基であり、n は 4 ~ 8 の整数である。)



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】一般式(1)

## 【化1】



(1)

(式(1)中、Yは水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシル基またはアシル基であり、nは4～8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物からなることを特徴とするフラレン用分離剤。

【請求項2】一般式(1)の環状フェノール硫化物とフラレンの混合物とを溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物とフラレンとの包接錯体を生成させ、これを分離することを特徴とするフラレンの精製方法。

【請求項3】一般式(1)におけるnが4である環状フェノール硫化物4量体とC<sub>60</sub>を含むフラレンの混合物とを溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物とC<sub>60</sub>との包接錯体を生成させ、これを分離することを特徴とするフラレンの精製方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、C<sub>60</sub>などのフラレンを含むフラレンの混合物から、フラレンを包接錯体として分離することができる環状フェノール硫化物からなるフラレン分離剤及びそれを用いたフラレンの精製方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フラレンは、炭素原子のみから構成される球状のいわゆるサッカーボール分子であり、これには、C<sub>60</sub>をはじめとして、C<sub>70</sub>やそれ以上の炭素数を有するものが含まれる。C<sub>60</sub>をKrotoやSmalleyらが発見して以来、これらのフラレンについては、フラレン自体を官能基化した各種の誘導体、フラレンをその配位子とする金属錯体、高分子との複合化合物、あるいは金属を球の内側に内包した化合物など、数多く合成されてきている。さらには、超電導化合物としてや医学的利用など、応用面での研究も活発になされており、新規の機能性分子としての期待が高い。C<sub>60</sub>の大量製法は、Huffmanらによって1990年に発見された。一般に、フラレンは、グラファイトのアーキ放電によって生成するすすなどに含まれるが、前記のように、C<sub>60</sub>をはじめとして、C<sub>70</sub>やそれ以上の炭素数を有するものが含まれる。

【0003】したがって、特定のフラレンを選択的に得るためには、このフラレンの混合物からそれぞれ特定のものを選択的に分離精製する必要があるが、この分離

精製法に関しても多くの研究開発が実施されている。従来、この分離精製方法としては、カラムクロマトグラフィーによる方法があるが、回収率が低く、また、大量規模での処理には適さないという問題があった。最近では、Atwoodや新海らが、カリックス[8]アレーンを用いることによりC<sub>60</sub>との沈殿生成を認め、報告している(例えば、Nature(London), 1994, 368, 229や特開平7-237911号公報)。また、深沢らは2分子のカリックス[5]アレーンを連結させ、C<sub>60</sub>及びC<sub>70</sub>のレセプターを合成している(Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1997, 36, 259)。これらの方法により精製されたC<sub>60</sub>の回収率や純度はカラムクロマトグラフィーによるものと比較して改善されているものの、回収率や純度またはC<sub>70</sub>以上の炭素数を有するフラレンの精製に改良の余地があるといわれている。また、レセプターとして用いるカリックスアレーンの合成などに関して、必ずしも簡便な方法とはいえなかった。

## 【0004】

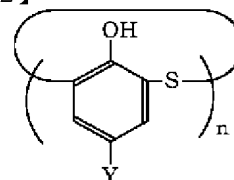
【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、従来にない新しい構造を有し、製造方法が簡便で、かつ、入手が容易であり、フラレンの混合物からフラレンを効率的に分離することができるフラレン用分離剤及びそれを用いるフラレンの精製方法を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、先に、基本骨格にフェノール骨格を3以上含む環状フェノール硫化物群を見出し(特開平9-227553号)、また、これらの環状フェノール硫化物群が金属補足剤、イオンセンサー、光学異性体分離材料、有機ハロゲン化合物類の回収剤、あるいはその他のイオンや分子認識を利用した機能性分子の中間体などとして有用であることを見出した。本発明者らは、該環状フェノール硫化物の分子包接特性に注目し、鋭意検討を重ねた結果、一般式(1)

## 【0006】

## 【化2】



(1)

【0007】(式(1)中、Yは水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシル基またはアシル基であり、nは4～8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物がフラレンとの包接錯体を形成することを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、一般式(1)(一般

式(1)中、Yは水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基またはアシル基であり、nは4~8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物からなることを特徴とするフラーレン用分離剤を提供するものである。また、本発明は、一般式(1)(一般式(1)中、Yは水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基またはアシル基であり、nは4~8の整数である。)で表される環状フェノール硫化物とフラーレンの混合物とを溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物とフラーレンとの包接錯体を生成させ、これを分離することを特徴とするフラーレンの精製方法を提供するものである。また、本発明は、一般式(1)におけるnが4である環状フェノール硫化物4量体とC<sub>60</sub>を含むフラーレンの混合物とを溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物とC<sub>60</sub>との包接錯体を生成させ、これを分離することを特徴とするフラーレンの精製方法を提供するものである。以下、本発明を詳細に説明する。

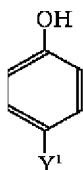
#### 【0008】

【発明の実施の形態】本発明において用いる環状フェノール硫化物は、一般式(1)で表される。一般式(1)におけるYは水素、アルキル基、ハロゲン化アルキル基、ハロゲン原子、ニトロ基、アルコキシ基またはアシル基である。アルキル基の炭素数は1以上であれば特に制限ないが、好ましくは炭素数12以下、さらに好ましくは6以下である。ハロゲン化アルキル基は、上記のアルキル基と同様なものにハロゲン原子が置換したものが挙げられ、好ましいものも同様である。ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子及びヨウ素原子のいずれでもよい。

【0009】アルコキシ基の炭素数は、1以上であれば特に制限ないが、好ましくは1~6である。また、アシル基の炭素数は、1以上であれば特に制限ないが、好ましくは1~7である。一般式(1)においてYは複数存在するが、それらのYは同一であってもよいし、それぞれ異なってもよい。一般式(1)中のnは4~8の整数である。次に、一般式(1)で表される環状フェノール硫化物の製造法に関して説明する。一般式(1)の環状フェノール硫化物の製造例は、特開平9-227553号明細書に記載されている。適当な製造例としては、

#### 【0010】

##### 【化3】



(2)

【0011】(一般式(2)中、Y¹はアルキル基であ

る。)で表される4位にアルキル基を有するアルキルフェノール類と、適当量の単体硫黄を、適当量のアルカリ金属試薬及びアルカリ土類金属試薬から選ばれる少なくとも1種の金属試薬の存在下反応させる方法である。アルキルフェノール類と単体硫黄の原料仕込比は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、単体硫黄が0.1グラム当量以上であり、好ましくは0.35グラム当量以上である。単体硫黄の原料仕込比の上限は特に限定されないが、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、2.0グラム当量以下が好ましく、特に1.0グラム当量以下が好ましい。

【0012】アルカリ金属試薬としては、例えばアルカリ金属単体、水素化アルカリ金属、水酸化アルカリ金属、炭酸アルカリ金属、アルカリ金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ金属などが挙げられる。また、アルカリ土類金属試薬としては、例えばアルカリ土類金属単体、水素化アルカリ土類金属、水酸化アルカリ土類金属、酸化アルカリ土類金属、炭酸アルカリ土類金属、アルカリ土類金属アルコキシド、ハロゲン化アルカリ土類金属などが挙げられる。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量は、アルキルフェノール類1グラム当量に対し、0.005グラム当量以上であり、好ましくは0.01グラム当量以上である。アルカリ金属試薬またはアルカリ土類金属試薬の使用量の上限は特に制限はないが、好ましくは1.0グラム当量以下であり、特に好ましくは0.5グラム当量以下である。

【0013】本発明のフラーレンの精製方法に使用する原料であるフラーレンの混合物は、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>及びそれ以上の炭素数を有するフラーレンなどのフラーレンから選ばれる2種以上のフラーレンの混合物であってもよいし、C<sub>60</sub>、C<sub>70</sub>及びそれ以上の炭素数を有するフラーレンなどのフラーレンから選ばれる1種以上のフラーレンとフラーレン以外の他の成分との混合物であってもよい。本発明のフラーレンの精製方法では、一般式(1)の環状フェノール硫化物とフラーレンの混合物とを溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物とフラーレンとの包接錯体を生成させ、これを分離する。これにより、フラーレンの精製を行うことができる。環状フェノール硫化物とフラーレンの混合物との溶液中における接触は、フラーレンの混合物を溶解させた溶液に環状フェノール硫化物またはその溶液を加えることにより行ってもよいし、環状フェノール硫化物を溶解させた溶液にフラーレンの混合物またはその溶液を加えることにより行ってもよいが、前者の方が好ましい。

【0014】フラーレンの混合物及び環状フェノール硫化物を溶解させる溶媒としては、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどが挙げられる。環状フェノール硫化物の使用量は、これらの溶媒に対する溶解度によって上限が制限される以外は、特に制限はない。環状フェノール硫化物の種類によって、それぞれ

溶解度は異なるが、一般式 (1) において Y がアルキル基である環状フェノール硫化物の場合、一般にトルエンやキシレンに対する溶解度が大きい。また、ベンゼンの場合、包接錯体の沈殿が室温付近で生じる。したがって、フラーレンの混合物の組成比などの条件を考慮し、適宜選択すればよい。フラーレンの混合物に対する環状フェノール硫化物の使用量は、特に制限ないが、効率的に精製するためには、フラーレンの等モル以上にすることが好ましい。また、逆に、フラーレンに比較して多量に用いるのは非効率的である。

【0015】環状フェノール硫化物とフラーレンの混合物とを溶液中で接触させる際には、溶液を攪拌するかあるいは、溶液を静置すればよい。混合する時間は、特に制限はなく、溶液中のフラーレン及び環状フェノール硫化物の濃度や溶液の温度によって異なる。通常、溶液中のフラーレン及び環状フェノール硫化物の濃度が低いと、包接錯体の形成に長時間を必要とする。混合の温度は、溶媒の沸点以下であれば、特に制限はなく、室温～75℃程度で行えばよい。

【0016】環状フェノール硫化物の種類によって、フラーレンとの包接錯体の形成能が異なる。例えば、一般式 (1) において n が 4 である環状フェノール硫化物の場合、C<sub>60</sub> と包接錯体を形成する能力が高い。したがって、一般式 (1) において n が 4 である環状フェノール硫化物と C<sub>60</sub> を含むフラーレンの混合物を溶液中で接触させ、該環状フェノール硫化物と C<sub>60</sub> との包接錯体を生成させ、これを分離することにより、C<sub>60</sub> を選択的に分離することができる。生成した包接錯体は、種々の分離手段により分離できる。通常、包接錯体は、上記溶液において沈殿物として生成する。必要により、上記溶液を攪拌あるいは氷点下に冷却することにより沈殿を生成させてもよい。この場合、この沈殿物の分離は、ろ過や遠心分離などの通常の分離手段によって行うことができる。この沈殿物からのフラーレンの回収は、沈殿を有機ハロゲン系の溶媒に分散することにより行うことができる。これにより、包接錯体が分解し、包接錯体からフラーレンのみを沈殿させることができる。有機ハロゲン系の溶媒としては、例えば、クロロホルム、四塩化炭素、塩化メチレン、テトラクロロエタンなどが挙げられ、好ましくはクロロホルムである。

#### 【0017】

【実施例】本発明を実施例により、さらに詳細に説明する。ただし、本発明はこれらの例によって何ら限定されるものではない。

#### 【0018】製造例

5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-2, 5, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19, 3, 1, 1<sup>3,7</sup> 1<sup>9,13</sup> 1<sup>15,19</sup>] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (2

6), 21, 23-ドデカエン (1) の合成

4-tert-ブチルフェノール 45.2 g に、単体硫黄 14.4 g および水酸化ナトリウム 3.0 g を加え、窒素気流中、攪拌しながら、4 時間かけて徐々に 230℃ に加熱し、さらに 2 時間攪拌を続けた。この間、反応で生成する水および硫化水素を除去した。反応中に留出した水は約 0.8 g であり、反応により生成した硫化水素は約 6 g であった。この反応混合物を室温まで冷却し、エーテル 500 ml を加え溶解させた後、1 規定の硫酸水溶液で加水分解した。分液したエーテル層からエーテルを留去して得られた反応混合物を、さらにシリカゲルクロマトグラフィー (ヘキサン/クロロホルム) により分割し、粗生成物を得、これをクロロホルム/アセトンから再結晶させたところ、無色透明の結晶である 5, 11, 17, 23-テトラ-tert-ブチル-2, 5, 26, 27, 28-テトラヒドロキシ-2, 8, 14, 20-テトラチア [19, 3, 1, 1<sup>3,7</sup> 1<sup>9,13</sup> 1<sup>15,19</sup>] オクタコサー-1 (25), 3, 5, 7 (28), 9, 11, 13 (27), 15, 17, 19 (26), 21, 23-ドデカエン 4.32 g が得られた。これは、一般式 (2) において、n = 4 であり、Y = tert-ブチルである環状フェノール硫化物である。

#### 【0019】実施例 1

市販のすず (フラーレン含有量約 10 質量%) 2 g を蒸留トルエン 400 ml に溶解させ、室温で超音波を照射した後、不溶分をろ過した。得られたろ液から溶媒を留去した後、減圧乾燥したところ、0.919 g のフラーレンの混合物が得られた。得られたフラーレンの混合物の分析を HPLC により行ったところ、次のようなモル比であった。C<sub>60</sub> 100; C<sub>70</sub> 22.6; C<sub>76</sub> + C<sub>78</sub> 0.9; C<sub>82</sub> + C<sub>84</sub> 0.95; C<sub>86</sub> 0.24; C<sub>88</sub> + C<sub>90</sub> + C<sub>92</sub> 1.4; C<sub>94</sub> 0.078

このフラーレンの混合物 17.7 mg をベンゼン 10 ml に溶解させた。製造例により得られた環状フェノール硫化物 (I) 70 mg を、この溶液に室温で加え、75℃ で 10 分間加熱した。この溶液を攪拌しながら 10℃ に冷却し、この温度で 10 分間静置した。遠心分離により集めた沈殿物は 28 mg であった。上澄み液及び沈殿物についてそれぞれ定量分析を行った。沈殿物は、少量のベンゼンで洗浄し、乾燥した後、クロロホルムで洗浄して環状フェノール硫化物 (I) を除き、残ったフラーレンを o-ジクロロベンゼンに溶解させ、HPLC により分析を行った。その結果、上澄み液中の C<sub>60</sub> の濃度は、原料のフラーレンの混合物中における濃度の 23% になっており、77% の C<sub>60</sub> が回収されたことが分かった。また、沈殿物中の C<sub>60</sub> の純度は 82% であった。

#### 【0020】

【発明の効果】本発明によると、フラーレンを効率よく分離または精製できる。

## フロントページの続き

(72)発明者 中村 洋介  
福岡県福岡市東区箱崎 3－1－5 ドミ・  
エスポワール箱崎 V 501号

(72)発明者 西村 淳  
群馬県勢多郡大胡町大胡717－1

(72)発明者 熊谷 仁志  
埼玉県幸手市権現堂1134－2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内

(72)発明者 宮成 節子  
埼玉県幸手市権現堂1134－2 株式会社コ  
スモ総合研究所研究開発センター内